

IAP20 RECEIVED 19 DEC 2005

**Verfahren zur Verbesserung der plastischen Verformbarkeit  
hochfester Formkörper aus massiven metallischen Gläsern und  
damit hergestellte Formkörper**

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der plastischen Verformbarkeit hochfester Formkörper aus massiven metallischen Gläsern aus Zr-, Ti- und Hf-Basislegierungen und damit hergestellte Formkörper.

Formkörper aus massiven metallischen Gläsern mit amorpher Struktur speziell auf Basis früher Übergangsmetalle (Zr, Ti, Hf) können als neue Bauteile mit hoher mechanischer Beanspruchung eingesetzt werden, zum Beispiel als Sportgeräte, in der Fahrzeugindustrie oder im medizintechnischen Bereich.

Bekannt ist, dass spezielle mehrkomponentige Legierungssysteme in bestimmten Zusammensetzungsbereichen in massiver Form mit Abmessungen  $> 1$  mm durch konventionelle Gießverfahren in einem metastabilen glasartigen Zustand hergestellt werden können, die auch als massive metallische Gläser bezeichnet werden. Solche Legierungen sind neben

Eisenbasislegierungen verschiedene Nichteisenbasislegierungen vor allem auf Übergangsmetallbasis, z.B. Pd-Cu-Ni-P, Zr-Cu-Ni-Al, Zr-(Ti, Nb, Pd)-Al-Cu-Ni, Zr-Ti-Cu-Ni-Be, Hf-Cu-Ni-Al, Ti-Ni-Cu-Sn, Cu-(Zr,Hf)-Ti(Y,Be) (u.a. A. Inoue, A. Takeuchi, Materials Transactions JIM 43 (2002) 1892-1906; W.L. Johnson, Materials Science Forum, 35 (1996) 225-227; L.Q. Xing, P. Ochin, M. Harmelin, F. Faudot, J. Bigot, Journal of Non-Crystalline Solids 205-207 (1996) 597-601; L.C. Damonte, L. Mendoza-Zelis, J. Eckert, Materials Science and Engineering A278 (2000) 16-21).

Bekannt ist weiterhin, dass massive amorphe Formkörper vor allem aus Zirkonbasislegierungen eine hohe Festigkeit (ca. 2 GPa) bei geringem E-Modul (ca. 70-100 GPa) jedoch nur eine limitierte Plastizität (1-2% plastische Dehnung) im Vergleich zu konventionellen polykristallinen Werkstoffen aufweisen (A. Leonhard, L.Q. Xing, M. Heilmaier, A. Gebert, J. Eckert, L. Schultz, Nanostructured Materials 10 (1998) 805-817).

Es ist auch eine Zusammensetzung für eine mehrkomponentige berylliumhaltige Legierung mit der chemischen Formel  $(Zr_{100-a-b}Ti_aNb_b)_{75}(Be_xCu_yNi_z)_{25}$  bekannt. Dabei bezeichnen die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  die Elementanteile in Atom-% mit  $a = 18,34$ ;  $b = 6,66$  und die Koeffizienten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  bezeichnen die Verhältnisanteile in Atom-% mit  $x : y : z = 9 : 5 : 4$ . Diese Legierung ist zweiphasig, sie besitzt eine hochfeste, spröde glasartige Matrix und eine duktile, plastisch

verformbare dendritische kubisch raumzentrierte Phase. Dadurch tritt eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur ein, besonders im Bereich der makroskopischen Dehnung (C.C. Hays, C.P. Kim und  
5 W.L. Johnson, Phys. Rev. Lett. 84, 13, p. 2901-2904, (2000)). Ein gravierender Nachteil dieser Legierung besteht jedoch in der Verwendung des hoch toxischen Berylliums.

Mit dem Ziel der Erhaltung einer guten plastischen  
10 Verformbarkeit bei Vermeidung des Einsatzes von Beryllium ist es bei Formkörpern aus massiven metallischen Gläsern aus Zr-Legierungen und Ti-Legierungen bereits bekannt beziehungsweise bereits vorgeschlagen worden, bestimmte  
metallische Elemente, wie Al, Sn und Sb als  
15 Legierungselemente zuzusetzen (DE 102 37 992 A1;  
DE 102 24 722 C1).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Möglichkeiten zur  
deutlichen Erhöhung der im Vergleich zur sehr hohen  
20 Festigkeit nur geringen Plastizität und Zähigkeit massiver metallischer Gläser auf Basis früher Übergangsmetalle (Zr, Ti, Hf) zu finden, um damit das Anwendungspotential als Strukturwerkstoff weiter zu erhöhen.

25 Diese Aufgabe wird mit der in den Patentansprüchen dargestellten Erfindung gelöst.

Gemäß dem erfindungsgemäß vorgesehenen Verfahren wird in die Formkörper Wasserstoff in definierten Konzentrationsbereichen in einer Konzentration unterhalb der Bildung spröder Hydride eingebracht.

5

Der Wasserstoff kann dabei mittels elektrochemischer Beladung im wässrigen Elektrolyten oder mittels einer Gasphasenreaktion in die Formkörper eingebracht werden.

- 10 Im Falle der Anwendung der elektrochemischen Beladung wird diese vorteilhafterweise im Temperaturbereich von 15°C bis 80°C durchgeführt.

Bei Anwendung der Gasphasenbehandlung kann diese vorteilhaft

15 bei

15°C bis hin zu 20 K oberhalb der Glasübergangstemperatur der jeweiligen Formkörperlegierung durchgeführt werden.

- 20 Die mit dem vorbeschriebenen Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoff in homogener Verteilung in der amorphen Nahordnungsstruktur und/oder in Form wasserstoffinduzierter lokaler Anreicherungen duktiler Legierungskomponenten
- 25 und/oder in Form wasserstoffinduzierter Ausscheidungen duktiler nanokristalliner Phasen bei Ausschluss spröder Hydride enthalten ist.

Günstige Wasserstoffgehalte liegen im Bereich von 20 bis 1500 Gew.-ppm. Der Konzentrationsbereich ist jedoch stark abhängig von der jeweiligen Legierungszusammensetzung, wobei auch  
5 Obergrenzen von 1000 oder 800 Gew.-ppm vorteilhaft sein können.

Für Be-haltige Formkörper ist gemäß der Erfindung eine Wasserstoffkonzentration im Bereich von 20 bis 650 Gew.-ppm  
10 vorgesehen.

Erfindungsgemäß kann der Wasserstoffgehalt innerhalb der Wasserstofflöslichkeitsgrenzen einer speziellen Legierung variiert werden, jedoch nur insoweit, als keine Bildung  
15 spröder Hydride auftritt. Der Wasserstoffgehalt soll dabei in solchen Konzentrationen eingebracht werden, welche eine homogene Verteilung des Wasserstoffs in der amorphen Nahordnungsstruktur und/oder eine wasserstoffinduzierte lokale Anreicherung duktiler Legierungskomponenten und/oder  
20 die Ausscheidung duktiler nanokristalliner Phasen ermöglichen.

Es ist zwar bereits bekannt, dass amorphe Legierungen, bestehend aus frühen Übergangsmetallen, wie Zr und Ti, und  
25 späten Übergangsmetallen, wie Ni, Pd und Cu, speziell bestehend aus Zr-Ni, Ti-Pd und Zr-Cu, große Mengen atomaren Wasserstoffs absorbieren können, welcher interstitiell in der

atomaren Nahordnungsstruktur auf Zwischengitterplätzen mit unterschiedlichem Energiezustand eingelagert ist (J.H. Harris, W.A. Curtin, M.A. Tenhover, Physical Review B36 (1987) 5784-5797). Dieser Effekt wird bisher insbesondere im  
5 Zusammenhang mit der Schaffung von leistungsfähigen Werkstoffen für Wasserstoffspeicher für Brennstoffzellen ausgenutzt, mit dem Ziel, möglichst sehr große Mengen Wasserstoff reversibel in das Material einzubringen.

10 Irgendwelche Lösungshinweise bezüglich der Aufgabe die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, lassen sich aus diesem Stand der Technik jedoch nicht entnehmen. Der Fachmann wird eher auf Grund der bekannten Tatsache, dass bei der Nutzung dieser Werkstoffe zur Wasserstoffspeicherung eine erhebliche  
15 Härteerhöhung und Versprödung des Materials eintritt, den Einsatz des Elementes Wasserstoff zur Verbesserung der plastischen Verformbarkeit als irrelevant ansehen.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung, die darauf abzielt,  
20 Wasserstoff in definierter geringer Menge unterhalb der Bildung spröder Hydride einzubringen, wird in überraschender Weise eine Verbesserung der makroskopischen Plastizität und damit Zähigkeit der Materialien aufgrund einer Erhöhung der plastischen Verformungsenergie gegenüber dem unbehandelten  
25 Material erreicht.

Eine verbesserte makroskopische Plastizität und Zähigkeit ist charakterisiert durch eine erhöhte plastische Verformungsenergie bei Verformungsversuchen, welche an amorphen Formkörper im unbeladenen Zustand und nach  
5 Wasserstoffbeladung durchgeführt werden.

Eine Zähigkeitserhöhung ist verbunden mit einer Verminderung der Bruchspannung für wasserstoffbeladene Formkörper im Vergleich zu unbeladenen massiven amorphen Körpern.

10

Nachstehend ist die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

15 Massive amorphe zylindrische Formkörper aus  $Zr_{59}Ti_3Cu_{20}Al_{10}Ni_8$  mit 3 mm Durchmesser und mit einer Länge von 6 mm sowie solche mit einer Länge von 2 mm Länge wurden elektrochemisch bei Raumtemperatur im alkalischen Medium 0,2 M NaOH (+0,02 M  $As_2O_3$ ) bei einer Stromdichte von  $i = -15 \text{ mA/cm}^2$  mit  
20 120 Gew.-ppm Wasserstoff beladen.

Nach der Beladung wurde an den 2 mm langen Formkörpern der Wasserstoffgehalt mittels Heißgasextraktion analysiert. Außerdem wurden diese Formkörper hinsichtlich ihrer  
25 Mikrostruktur und ihrer thermischen Stabilität mit Röntgenbeugung und Differential Scanning Kalorimetrie charakterisiert.

An den 6 mm langen Formkörpern wurden vor und nach der Wasserstoffbeladung die mechanischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurden in einem Kompressionstest bei 5 Verformungsraten von 1 bis  $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  die plastische Verformungsenergie im unbeladenen Zustand mit 1 MPa ermittelt. Nach der Beladung mit Wasserstoff wurde die Verformungsenergie mit 50 MPa ermittelt. Die Bruchspannung von 2000 MPa im unbeladenen Zustand war nach der Beladung auf 10 1760 MPa reduziert.

#### Beispiel 2

Massive amorphe zylindrische Formkörper aus  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{23}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_7$  mit 3 mm Durchmesser und mit einer Länge von 6 mm sowie solche 15 mit 2 mm Länge wurden elektrochemisch bei Raumtemperatur im alkalischen Medium 0,2 M NaOH (+0,02 M  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) bei einer Stromdichte von  $i = -15 \text{ mA/cm}^2$  mit 1000 Gew.-ppm Wasserstoff beladen.

20 Nach der Beladung wurde an den 2 mm langen Formkörpern der Wasserstoffgehalt mittels Heißgasextraktion analysiert. Außerdem wurden diese Formkörper hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und ihrer thermischen Stabilität mit Röntgenbeugung und Differential Scanning Kalorimetrie 25 charakterisiert.



An den 6 mm langen Formkörpern wurden vor und nach der Wasserstoffbeladung die mechanischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurden in einem Kompressionstest bei Verformungsraten von 1 bis  $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  die plastische Verformungsenergie im unbeladenen Zustand mit 0,8 MPa ermittelt. Nach der Beladung mit Wasserstoff wurde die Verformungsenergie mit 600 MPa ermittelt. Die Bruchspannung von 2100 MPa im unbeladenen Zustand war nach der Beladung auf 1800 MPa reduziert.

10

### Beispiel 3

Massive amorphe zylindrische Formkörper aus  $\text{Hf}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}$  mit 2 mm Durchmesser und einer Länge von 4 mm sowie solche mit einer Länge von 1,5 mm Länge wurden elektrochemisch bei Raumtemperatur im alkalischen Medium 0,2 M NaOH (+0,02 M  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) bei einer Stromdichte von  $i = -15 \text{ mA/cm}^2$  mit 250 Gew.-ppm Wasserstoff beladen.

Nach der Beladung wurde an den 1,5 mm langen Formkörpern der Wasserstoffgehalt mittels Heißgasextraktion analysiert. Außerdem wurden diese Formkörper hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und ihrer thermischen Stabilität mit Röntgenbeugung und Differential Scanning Kalorimetrie charakterisiert.

25

An den 4 mm langen Formkörpern wurden vor und nach der Wasserstoffbeladung die mechanischen Eigenschaften

untersucht. Dabei wurden in einem Kompressionstest bei Verformungsraten von 1 bis  $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  die plastische Verformungsenergie im unbeladenen Zustand mit 0,7 MPa ermittelt. Nach der Beladung mit Wasserstoff wurde die

5 Verformungsenergie mit 85 MPa ermittelt. Die Bruchspannung von 1800 MPa im unbeladenen Zustand war nach der Beladung auf 1570 MPa reduziert.

5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der plastischen Verformbarkeit hochfester Formkörper aus massiven metallischen Gläsern aus Zr-, Ti- und Hf-Basislegierungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass in die Formkörper Wasserstoff in einer Konzentration unterhalb der Bildung spröder Hydride eingebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Wasserstoff mittels elektrochemischer Beladung im wässrigen Elektrolyten oder mittels einer Gasphasenreaktion in die Formkörper eingebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die elektrochemische Beladung im Temperaturbereich von 15°C bis 80°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasphasenbehandlung bei  $\geq 15^\circ\text{C}$  bis hin zu 20 K oberhalb der Glasübergangstemperatur der jeweiligen Formkörperlegierung durchgeführt wird.
5. Formkörper, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Formkörper Wasserstoff in homogener Verteilung in der amorphen Nahordnungsstruktur und/oder in Form wasserstoffinduzierter lokaler Anreicherungen duktiler Legierungskomponenten und/oder in Form wasserstoffinduzierter Ausscheidungen duktiler

nanokristalliner Phasen bei Ausschluss spröder Hydride enthalten.

- 5 6. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  
der Wasserstoff in einer Konzentration im Bereich von 20  
bis 1500 Gew.-ppm vorliegt.
- 10 7. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  
der Wasserstoff in einer Konzentration im Bereich von 20  
bis 1000 Gew.-ppm vorliegt.
- 15 8. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  
der Wasserstoff in einer Konzentration im Bereich von 20  
bis 800 Gew.-ppm vorliegt.
9. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  
bei Be-haltigen Formkörpern der Wasserstoff in einer  
Konzentration im Bereich von 20 bis 650 Gew.-ppm  
vorliegt.